

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 957 153 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

17.11.1999 Bulletin 1999/46

(21) Numéro de dépôt: 98401182.5

(22) Date de dépôt: 15.05.1998

(51) Int. Cl.⁶: **C10M 129/54**, **C10M 141/08**,
C10M 141/10, **C07C 65/10**
 // (**C10M129/54**, **129:54**),
 (**C10M141/08**, **125:22**, **129:10**,
129:10, **129:54**, **129:54**,
135:18), (**C10M141/10**, **125:22**,
129:10, **129:10**, **129:54**, **129:54**,
137:10), (**C10N10/12**, **30:04**,
40:26)

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Chevron Chemical S.A.**

92309 Levallois Perret Cédex (FR)

(72) Inventeurs:

- **Franck Ilmain**
 Clppenham, Slough SL1 5DT (GB)

• **Sumanth Addagaria**

Richmond, California 94804 (US)

• **Jacques Cazin**

St Martin du Manor 76240 (FR)

(74) Mandataire:

Durand, Yves Armand Louis et al**Cabinet Weinstein**

66 A, rue du Faubourg Saint-Honoré

75008 Paris (FR)

(54) **Détergents comprenant des alkyl salicylates de terres alcalines non soufrés et leur utilisation dans des compositions lubrifiantes à basse teneur en soufre pour moteurs à deux temps**

(57) L'invention concerne un additif de détergence à basse teneur en soufre, approprié pour une composition lubrifiante utilisée dans des moteurs à deux temps refroidis à l'air. Cet additif contient un alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré et facultativement un composé de molybdène.

EP 0 957 153 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à des compositions lubrifiantes à basse teneur en soufre ayant d'excellentes propriétés de détergence appropriées pour utilisation dans les moteurs à deux temps, à des additifs de détergence à faible teneur en soufre utiles dans ces compositions lubrifiantes à faible teneur en soufre, à des combustibles contenant ces additifs de détergence à faible teneur en soufre, et à des concentrés de ces additifs de détergence à faible teneur en soufre.

CONTEXTE DE L'INVENTION

[0002] Sur les plusieurs décades passées l'utilisation de moteurs à combustion interne à deux temps à allumage par étincelle a augmenté régulièrement. On les trouve actuellement dans des tondeuses à moteur et d'autres équipements de jardin équipés d'un moteur, de scies à chaînes à moteur, des pompes, des générateurs électriques, des moteurs hors-bord marins, des moto-neiges, des cyclomoteurs et analogues.

[0003] L'utilisation croissante de moteurs à cycle à deux temps, couplée à la sévérité croissante des conditions dans lesquelles ils sont mis en fonctionnement, a mené à une demande croissante pour des huiles pour lubrifier de façon adéquate de tels moteurs. Parmi les problèmes associés aux moteurs à cycles à deux temps on trouve le grippage, l'usure et le pouvoir lubrifiant du piston. Les huiles lubrifiantes contiennent souvent du soufre, un élément clé de la performance anti-usure. Beaucoup de la contribution du soufre provient des additifs détergents-dispersants utilisés dans les huiles lubrifiantes. Cependant, le niveau de soufre est devenu environnementalement sensible et un déplacement vers des niveaux de soufre inférieurs est croissant. Un des entraîneurs a été la présence d'huile de base à faible teneur en soufre dans cette partie du monde. Les emballages d'additifs d'huile lubrifiante à basse teneur en soufre ne sont pas communs.

[0004] Les problèmes et techniques uniques associés à la lubrification des moteurs à cycle à deux temps ont mené à la reconnaissance par ceux spécialisés dans l'art des lubrifiants de moteurs à cycle à deux temps comme un type distinct de lubrifiants. Voir, par exemple, les brevets US 3 085 975 ; 3 004 837 ; et 3 753 905.

[0005] Le brevet US 4 663 063 décrit un fluide fonctionnel pour un moteur à deux cycles ayant une huile de base et une combinaison d'un phénol alkylé et d'une polyalkylène polyamine.

[0006] Ce brevet divulgue que les thiocarbamates de métaux sont utiles en tant qu'agents de pression extrême.

[0007] Le brevet US 5 516 444 décrit un fluide fonctionnel pour un moteur à deux cycles ayant une huile de base et un composé contenant de l'azote acylaté ayant un substituant oléfinique soluble dans l'huile et au moins un détergent/dispersant sans cendres. Ce brevet enseigne que des composés contenant du molybdène et du molybdène/soufre sont certains des agents anti-usure à pouvoir lubrifiant utiles dans cette invention.

[0008] Le brevet US 5 458 807 décrit une composition d'huile lubrifiante utile dans des automobiles et divers moteurs à combustion interne industriels. Cette composition d'huile lubrifiante a une huile de base, un dérivé d'un composé du bore d'un alkénylsuccinimide, un sel de métal de terre alcaline d'acide salicylique, et un composé de molybdène.

[0009] Le brevet US 5 688 751 décrit des sels salicylate de métal alcalin en tant qu'additifs lubrifiants pour des moteurs à deux cycles.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0010] La présente invention fournit un additif détergent à basse teneur en soufre (inférieure à 0,2%) spécialement utile dans une composition lubrifiante utilisée dans des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air. Cet additif détergent à basse teneur en soufre comprend un alkylsalicylate de terre alcaline non soufré et optionnellement un composé de molybdène. Un alkylphénol et un alkylphénate de terre alcaline peuvent également être présents dans l'additif détergent à basse teneur en soufre.

[0011] De préférence, l'alkylsalicylate de terre alcaline non soufré est du calcium alkylsalicylate dans lequel le rapport en mole de l'alkylsalicylate à cycle aromatique unique à l'alkylsalicylate à double cycle aromatique dans ledit alkylsalicylate de terre alcaline non soufré est d'au moins 8:1.

[0012] La présente invention procure également une composition lubrifiante à basse teneur en soufre appropriée pour des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air. Cette composition lubrifiante a une quantité majoritaire d'huile à basse teneur en soufre de viscosité lubrifiante et une quantité minoritaire de l'additif détergent à basse teneur en soufre. De préférence, la composition lubrifiante contient également une quantité minoritaire d'un solvant non aromatique, une quantité minoritaire d'un polyisobutène, et/ou une quantité minoritaire d'un dispersant sans cendres. La composition d'huile lubrifiante peut être produite par mélange ensemble d'une quantité majoritaire de l'huile de viscosité lubrifiante, d'une quantité minoritaire d'additifs de détergence à faible teneur en soufre, et de préférence de quantités minoritaires d'autres additifs, tels qu'un solvant non aromatique, du polyisobutène, et un dispersant sans cendres. La composition lubrifiante à basse teneur en soufre peut être utilisée pour lubrifier un moteur à cycle à deux temps refroidi

à l'air en alimentant la composition lubrifiante au carter du moteur et en mettant en fonctionnement du moteur ou en alimentant la composition de lubrifiant dans le combustible et en mettant en fonctionnement le moteur.

[0013] La présente invention fournit également un concentré d'additifs approprié pour mélange avec une huile de base pour procurer des huiles lubrifiantes qui peuvent être utilisées pour lubrifier des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air. Cet additif contient une quantité minoritaire d'un diluant organique, plus de 20 à 80% du détergent à faible teneur en soufre et de préférence un solvant non aromatique, un polyisobutène, et/ou un dispersant sans cendres.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0014] Dans son aspect le plus large, la présente invention implique un additif détergent à faible teneur en soufre ayant d'excellentes propriétés de détergence lorsqu'utilisé dans une composition lubrifiante à faible teneur en soufre pour des moteurs à deux temps refroidis à l'air. L'additif détergent à faible teneur en soufre comprend un alkylsalicylate de terre alcaline non soufré et optionnellement un composé de molybdène.

[0015] Avant de discuter l'invention en plus de détails, les termes suivants seront définis :

DEFINITIONS

[0016] Tels qu'utilisés ici les termes suivants ont les significations suivantes sauf s'il en est autrement expressément indiqué :

[0017] Le terme "basse teneur en soufre" signifie moins de 0,2% de soufre, incluant pas de soufre.

[0018] Le terme "alkylphénol" signifie un groupe phénol ayant un ou plus substituants alkyle ; dont au moins un a un nombre suffisant d'atomes de carbone pour impartir une solubilité dans l'huile au phénol.

[0019] Le terme "métal de terre alcaline" signifie le calcium, le baryum, le magnésium, et le strontium.

[0020] Le terme "alkylphénate de terre alcaline" signifie un sel métallique d'une terre alcaline d'un alkylphénol.

[0021] Le terme "alkylsalicylate de terre alcaline" signifie un sel de métal de terre alcaline d'un acide alkylsalicylique.

[0022] Le terme "alkylsalicylate à cycle aromatique unique de terre alcaline" signifie un alkylsalicylate de terre alcaline ayant seulement un anion alkyle salicylique pour chaque cation de base de métal de terre alcaline. Ainsi une mole d'alkylsalicylate à cycle aromatique unique de terre alcaline contiendra une mole de cycle aromatique et une mole de cation de base de terre alcaline. Ainsi, un alkylsalicylate à cycle aromatique unique de calcium aura un cycle aromatique pour chaque ion calcium.

[0023] Le terme "alkylsalicylate à double cycle aromatique de terre alcaline" signifie un alkylsalicylate de terre alcaline ayant deux anions alkyle salicylique pour chaque cation de base de métal de terre alcaline. Ainsi une mole d'alkylsalicylate à double cycle aromatique de terre alcaline contiendra deux moles de cycle aromatique et une mole de cation de base de terre alcaline. Ainsi, un alkylsalicylate à double cycle aromatique de calcium aura deux cycles aromatiques pour chaque ion calcium.

[0024] Le terme "Nombre de Base" ou "BN" se réfère à la quantité de base équivalente aux milligrammes de KOH dans un gramme d'échantillon. Ainsi, des nombres BN plus élevés reflètent plus de produits alcalins, et donc une réserve plus élevée d'alcalinité. Le BN d'un échantillon peut être déterminé par le test ASTM n° D2896 ou toute autre procédure équivalente.

[0025] Sauf s'il en est autrement spécifié, tous les pourcentages sont en pourcent poids et tous les poids moléculaires sont en poids moléculaire moyen en nombre.

HUILE DE BASE DE VISCOSITE LUBRIFIANTE

[0026] La présente invention se rapporte à des compositions d'huile lubrifiante et à des combustibles lubrifiants appropriés pour utilisation dans des moteurs à deux temps. Les compositions lubrifiantes utiles pour les moteurs à cycles à deux temps se composeront d'une quantité majoritaire en poids d'au moins une huile de base de viscosité lubrifiante et d'une quantité minoritaire des présents additifs, suffisante pour contrôler le collage du segment de piston, réduire la formation de rouille, et promouvoir la propreté générale des moteurs.

[0027] Les compositions lubrifiantes et les méthodes de cette invention emploient des huiles de viscosité lubrifiante, incluant les huiles lubrifiantes naturelles ou synthétiques et leurs mélanges. Alors que les huiles de base conventionnelles peuvent contenir 0,4% de soufre, les huiles de base de la présente invention doivent contenir moins de 0,2% de soufre, de préférence moins de 0,1% de soufre. Les huiles naturelles incluent, par exemple, les huiles animales, les huiles végétales, les huiles minérales, les huiles minérales traitées avec un solvant ou un acide, et les huiles dérivées du charbon ou du schiste. Les huiles lubrifiantes synthétiques incluent, par exemple, les huiles d'hydrocarbures, les huiles d'hydrocarbures halo-substituées, les polymères alkylène oxydes, les esters d'acides mono-et di-carboxyliques et les polyols, les esters d'acides contenant du phosphore, des tétrahydrofuranes polymériques, et les huiles à base de silicium. Puisque les huiles de base synthétiques ne contiennent typiquement pas de soufre, elles peuvent être utilisées

pour fabriquer une formulation à très basse teneur en soufre.

ADDITIF DETERGENT A BASSE TENEUR EN SOUFRE

- 5 [0028] L'additif détergent à basse teneur en soufre de la présente invention comprend un alkylsalicylate de terre alcaline non soufré et optionnellement un composé de molybdène.

ALKYLSALICYLATE DE TERRE ALCALINE NON SOUFRE

- 10 [0029] Les alkylsalicylates de terre alcaline soufrés et non soufrés sont bien connus. De tels alkylsalicylates sont habituellement des alkylsalicylates à double noyau aromatique, mais des alkylsalicylates à simple noyau aromatique sont également connus. De préférence, l'alkylsalicylate de terre alcaline non soufré est de l'alkylsalicylate de calcium.

Procédé préféré pour produire les alkylsalicylates de terre alcaline non soufré

- 15 [0030] Un procédé préféré pour produire des alkylsalicylates de terre alcaline non soufrés peut être caractérisé par sa composition unique, avec beaucoup plus d'alkylphénol et d'alkyl salicylate à noyau aromatique unique de terre alcaline que lorsque produit par d'autres routes. Le produit réactionnel a la composition suivante :

- 20 (a) de 40% à 60% d'alkylphénol,
(b) de 10% à 40% d'alkylphénate de terre alcaline, et
(c) de 20% à 40% d'alkylsalicylate à noyau aromatique unique de terre alcaline.

- 25 [0031] Au contraire des autres procédés pour produire des alkylsalicylates de terre alcaline, ce produit réactionnel peut être caractérisé en ce qu'il contient seulement des quantités minoritaires d'alkylsalicylate à double cycle aromatique de terre alcaline. Le rapport molaire de l'alkylsalicylate à cycle aromatique unique à l'alkylsalicylate à double cycle aromatique et d'au moins 8:1.

Etape de neutralisation

- 30 [0032] Dans la première étape, les alkylphénols sont neutralisés en utilisant une base de terre alcaline en présence d'au moins un acide carboxylique en C₁ à C₄. Cette réaction est mise en oeuvre en l'absence de base alcaline, et en l'absence de dialcool ou de monoalcool.

- 35 [0033] Les alkylphénols contiennent jusqu'à 85% d'alkylphénol linéaire (de préférence au moins 35% d'alkylphénol linéaire) dans un mélange avec au moins 15% d'alkylphénol ramifié. De préférence, le radical alkyle linéaire contient 12 à 40 atomes de carbone, plus préférablement 18 à 30 atomes de carbone. Le radical alkyle ramifié contient au moins neuf atomes de carbone, de préférence 9 à 24 atomes de carbone, plus préférablement 10 à 15 atomes de carbone.

- 40 [0034] L'utilisation d'un alkylphénol contenant au moins 35% d'un alkylphénol linéaire long (18 à 30 atomes de carbone) est particulièrement attractive parce qu'une chaîne alkyle linéaire longue promeut la compatibilité et la solubilité des additifs dans des huiles lubrifiantes. Cependant, la présence de radicaux alkyles linéaires relativement lourds dans les alkylphénols rend ces derniers moins réactifs que les alkylphénols ramifiés, donc nécessite l'utilisation de conditions de réaction plus dures pour atteindre environ leur neutralisation par une base de terre alcaline.

- 45 [0035] Les alkylphénols ramifiés peuvent être obtenus par réaction de phénol avec une oléfine ramifiée, provenant généralement du propylène. Ils consistent en un mélange d'isomères monosubstitués, la grande majorité des substituants étant en position para, très peu étant en position ortho, et à peine quelques uns en position méta. Ceci les rend relativement réactifs envers une base de terre alcaline, puisque la fonction phénol est pratiquement dépourvue d'encombrement stérique.

- 50 [0036] D'autre part, les alkylphénols linéaires peuvent être obtenus par réaction de phénol avec une oléfine linéaire, provenant généralement de l'éthylène. Ils consistent en un mélange d'isomères monosubstitués dans lesquels la proportion de substituants alkyles linéaires aux positions ortho, para, et méta est beaucoup plus uniformément distribuée. Ceci les rend beaucoup moins réactifs envers une base de terre alcaline puisque la fonction phénol est beaucoup moins accessible en raison de l'encombrement stérique considérable, due à la présence de substituants alkyles plus proches et généralement plus lourds.

- 55 [0037] Les bases de terre alcaline qui peuvent être utilisées pour mettre en oeuvre cette étape incluent les oxydes ou hydroxydes de calcium, de magnésium, de baryum, de strontium et particulièrement l'oxyde de calcium, l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de magnésium, et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation, de la chaux éteinte (hydroxyde de calcium) est préférée.

- [0038] Les acides carboxyliques en C₁ à C₄ utilisés dans cette étape incluent l'acide formique, acétique, propionique

et butyrique, et peuvent être utilisés seuls ou en mélange. De préférence, un mélange d'acides est utilisé, préférablement un mélange d'acide formique/acide acétique. Le rapport molaire de l'acide formique/acide acétique doit être de 0,2:1 à 100:1, de préférence entre 0,5:1 et 4:1, et le plus préférablement de 1:1. Les acides carboxyliques agissent en tant qu'agents de transfert, aident au transfert des bases de terre alcaline vers un réactif organique.

5 [0039] L'opération de neutralisation est mise en oeuvre à une température d'au moins 200°C, de préférence d'au moins 215°C, et, plus préférablement, d'au moins 240°C. La pression est réduite graduellement en dessous de la pression atmosphérique de façon à distiller l'eau de la réaction. Conformément la neutralisation doit être menée en l'absence de tout solvant qui peut former un azéotrope avec l'eau. De préférence, la pression est réduite à pas plus de 7 000 Pa (70 minibars).

10 [0040] Les quantités de réactifs utilisées doivent correspondre au rapport molaire suivant :

- (1) base de terre alcaline/alkylphénol de 0,2:1 à 0,7:1, de préférence 0,3:1 à 0,5:1 ; et
- (2) acide carboxylique/alkylphénol de 0,01:1 à 0,5:1, de préférence de 0,03:1 à 0,15:1.

15 [0041] De préférence, à la fin de cette étape de neutralisation l'alkylphénate obtenu est maintenu pendant une période n'excédant pas quinze heures à une température d'au moins 215°C et à une pression absolue entre 5 000 et 105 Pa (entre 0,05 et 1,0 bar). Plus préférablement, à la fin de cette étape de neutralisation l'alkylphénate obtenu est maintenu pendant entre deux et six heures à une pression absolue entre 10 000 et 20 000 Pa (entre 0,1 et 0,2 bar).

20 [0042] En faisant que les opérations sont mises en oeuvre à une température suffisamment élevée et que la pression dans le réacteur est réduite graduellement en dessous de la pression atmosphérique, la réaction de neutralisation est mise en oeuvre sans le besoin d'ajouter un solvant qui forme un azéotrope avec l'eau formée pendant cette réaction.

Etape de carboxylation

25 [0043] L'étape de carboxylation est conduite par simplement bullage de dioxyde de carbone dans le milieu réactionnel provenant de l'étape précédente de neutralisation et est continuée jusqu'à au moins 20% en mole de l'alkylphénate en l'alkylsalicylate (mesuré sous la forme d'acide salicylique par une détermination potentiométrique). Elle doit se produire sous pression de façon à éviter toute décarboxylation de l'alkylsalicylate qui se forme.

30 [0044] De préférence, au moins 22% en mole des alkylphénols de départ sont convertis en alkylsalicylate en utilisant du dioxyde de carbone à une température entre 180° et 240°C, sous une pression dans l'intervalle d'au-dessus de la pression atmosphérique à 15 x 105 Pa (15 bars) pendant une période de une à huit heures.

[0045] Selon une variante, au moins 25% en mole des alkylphénols de départ sont convertis en alkylsalicylate en utilisant du dioxyde de carbone à une température égale à ou supérieure à 200°C sous une pression de 4 x 105 Pa (4 bars).

35

Etape de filtration

[0046] Le but de l'étape de filtration est d'éliminer les sédiments, et plus particulièrement le carbonate de calcium cristallin, qui peut avoir été formé pendant les étapes précédentes, et qui peut provoquer le bouchage des filtres installés

40 dans les circuits d'huile lubrifiante.

COMPOSES DE MOLYBDENE

45 [0047] Les composés de molybdène appropriés qui peuvent être utilisés dans l'invention incluent, par exemple, le dithiophosphate de molybdène (MoDTP) et le dithiocarbamate de molybdène (MoDTC). Ce MoDTP inclut un dialkyl (ou diaryl) dithiophosphate de molybdène tel que le diisopropyldithiophosphate de molybdène, le di-(2-éthylhexyl) dithiophosphate de molybdène et le di-(nonylphényl) dithiophosphate de molybdène. Le MoDTC inclut un dialkyldithiocarbamate de molybdène tel que le dibutyldithiocarbamate de molybdène, le di-(2-éthylhexyl) dithiocarbamate de molybdène et le dilauryldithiocarbamate de molybdène. D'autres composés du molybdène incluent les oxysulfures de molybdène

50 et le Molyvan® 855 (un composé de molybdène non phosphoré non soufré vendu par R.T. Vanderbilt Company).

[0048] La quantité des composés de molybdène contenant du soufre (tels que les dithiophosphates de molybdène, les dithiocarbamates de molybdène, les oxysulfures de molybdène) doit être maintenue faible de sorte que le soufre dans la composition d'huile lubrifiante sera inférieur à 0,2%.

55

AUTRES COMPOSANTS ADDITIFS

SOLVANT NON AROMATIQUE

- 5 [0049] Les compositions de l'invention peuvent optionnellement contenir une quantité minoritaire d'un solvant non aromatique. Le solvant est utilisé juste pour ajuster la viscosité de l'huile finie. Il doit être non aromatique de façon à minimiser la fumée aux échappements. Les solvants non aromatiques appropriés incluent un distillat aliphatique désaromatisé dans l'intervalle de 200° à 240°C.

10 POLYISOBUTYLENE

- [0050] Les compositions de la présente invention peuvent optionnellement contenir jusqu'à 10% d'un polyisobutylène ayant un poids moléculaire de 350 à 2000, de préférence environ 950. Ce polyisobutylène est présent en une quantité jusqu'à 10%, de préférence jusqu'à 7%, plus préférablement 5%, plus préférablement jusqu'à 3%. Le polybutylène agit
15 pour améliorer le pouvoir lubrifiant et l'activité anti-frottement du lubrifiant.

DISPERSANT SANS CENDRES

- [0051] Une large variété de dispersants/détergents sans cendres peut être utilisée dans cette invention. Les dispersants/détergents appropriés sont les composés à base d'azote qui ont une teneur en azote basique telle que mesurée par ASTM D-664 ou D-2896. Ils sont de préférence solubles dans l'huile. Les compositions typiques sont les succinimides, les amides d'acide carboxylique, les hydrocarbyl monoamines, les hydrocarbyl polyamines, les bases de Mannich, les phosphoramides, les phosphonamides, les augmentateurs d'indice de viscosité dispersants, et leurs mélanges. Ces composés contenant un azote de base sont décrits ci-après. L'une des compositions contenant un azote peut être post-traitée en utilisant des procédures bien connues dans l'art tant que les compositions continuent à contenir un azote de base. Le post-traitement peut être accompli par mise en contact du composé contenant l'azote de base avec le(s) composé(s) après traitement concurrentement ou en toute séquence. Les composés de post-traitement appropriés incluent l'urée, la thiourée, le disulfure de carbone, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les anhydrides succiniques substitués hydrocarbures, les nitriles, les époxydes, les composés de bore, les composés de phosphore organiques, les composés de phosphore inorganique (tels que H_3PO_3 , H_3PO_4 , etc.) ou analogues, et leurs mélanges. Ces post-traitements sont particulièrement applicables aux compositions de succinimides et de bases de Mannich.

- [0052] Les mono-et poly-succinimides qui peuvent être utilisés en tant que dispersants sans cendres dans cette invention sont décrits dans de nombreuses références et sont bien connus dans l'art. Certains types fondamentaux de succinimides et les matériaux reliés englobés par le terme de l'art "succinimide" sont décrits dans les brevets US n° 3 219 666 ; 3 172 892 ; et 3 272 746, dont les divulgations sont ici incorporées par référence. Le terme "succinimide" est compris dans l'art comme incluant beaucoup des espèces amides, imides, et amidines qui peuvent être également formées. Le produit prédominant cependant est un succinimide et ce terme a généralement été accepté comme signifiant le produit d'une réaction d'un acide ou anhydride succinique substitué alkényle avec un composé contenant un azote.
40 Les succinimides préférés, en raison de leur disponibilité commerciale, sont ces succinimides préparés à partir d'anhydride hydrocarbyl succinique, où le groupe hydrocarbyle contient d'environ 60 à environ 350 atomes de carbone, et une éthylène amine, ladite éthylène amine étant spécialement caractérisée par l'éthylène diamine, la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, et la tétraéthylène pentamine. On préfère particulièrement ces succinimides préparés à partir d'anhydride polyisobutényl succinique d'environ 70 à 128 atomes de carbone et de tétraéthylène pentamine ou ceux qu'on appelle "les fonds de polyamines" résultant de la synthèse de la polyéthylène amine. Ces "fonds de polyamines" contiennent de façon prédominante de la pentaéthylène hexamine et de la tétraéthylène pentamine, et une quantité moindre d'éthylène polyamine plus légère et de produits de condensation cycliques contenant des cycles pipérazine.
45 [0053] Sont également inclus dans le terme "succinimide" les co-oligomères d'un acide ou d'un anhydride hydrocarbyl succinique et d'une polyamine secondaire contenant au moins un azote amino tertiaire en addition à deux ou plus groupes amino secondaires. Habituellement cette composition a un poids moléculaire moyen en nombre (Mn) entre 1500 et 50000. Un composé typique serait celui préparé par réaction d'anhydride polyisobutényl succinique et d'éthylène dipipérazine.
50

AUTRES ADDITIFS

- 55 [0054] D'autres additifs qui sont particulièrement utiles dans la présente invention sont les imidazolines, telles que la 2-méthylimidazoline, et les polyalkyl amines, telles que décrites dans le brevet US n°4 713 188 qui est incorporé par référence pour tous les propos.

[0055] Les compositions de la présente invention peuvent également contenir jusqu'à 10% en poids d'un polyisobutylène fonctionnalisé ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 400 à 2500, de préférence d'environ 1300. Le groupe fonctionnel pour l'oléfine est à base d'amine. Ce polyisobutylène fonctionnalisé est présent en une quantité de jusqu'à 15% en poids, de préférence de jusqu'à 10%, préférablement d'environ 5% en poids. Le polyisobutylène fonctionnalisé est donc, un produit de réaction de l'oléfine et des polymères oléfiniques avec des amines (mono-ou polyamines). Le polyisobutylène fonctionnalisé procure une performance de détergence supérieure dans des moteurs à cycle à deux temps.

[0056] L'invention englobe également l'utilisation d'autres additifs en combinaison avec les compositions de cette invention. Ces additifs incluent, par exemple, les agents inhibant la corrosion et l'oxydation, les agents abaissant le point de figeage, les agents de pression extrême, les agents anti-usure, les stabilisants de décalaminage et les agents anti-mousse.

[0057] Les abaisseurs de point de figeage sont un type particulièrement utile d'additifs souvent inclus dans les huiles de lubrification décrites ici. L'utilisation de tels agents abaissant le point de figeage dans les compositions à base d'huile pour améliorer les propriétés à basse température des compositions à base d'huile est bien connue dans l'art. Voir, par exemple, page 8 de "Lubricant Additives," par C.V. Smalheer et R. Kennedy Smith (Lezius Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967).

[0058] Des exemples des agents abaissant le point de figeage utiles sont les polyméthacrylates ; les polyacrylates ; les polyacrylamides ; les produits de condensation de cire haloparaffinées et les composés aromatiques ; les polymères de vinyl carboxylate ; et les terpolymères de dialkylfumarates, les esters vinyliques des acides gras et les alkyl vinyl éthers. Les agents abaissant le point de figeage utiles pour les buts de cette invention, les techniques pour leur préparation et leur utilisation sont décrites dans les brevets U.S. (2 387 501 ; 2 015 748 ; 2 655 479 ; 1 815 022 ; 2 191 498 ; 2 668 746 ; 2 721 877 ; 2 721 878 et 3 250 715).

[0059] Les agents anti-mousse sont utilisés pour réduire ou prévenir la formation d'une mousse stable. Les agents anti-mousse typiques incluent les silicones et les polymères organiques. Des compositions additionnelles anti-mousses sont décrites dans "Foam Control Agents," par Henty T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), pages 125-162.

COMPOSITION DE L'HUILE LUBRIFIANTE

[0060] L'additif de détergence à faible teneur en soufre de cette invention est utile pour impartir une plus grande puissance de détergence à une composition d'huile lubrifiante pour moteurs. Une telle composition d'huile lubrifiante comprend une partie majoritaire d'une huile de base, de viscosité lubrifiante et une quantité minoritaire d'un additif détergent à faible teneur en soufre. Cette composition lubrifiante contient moins de 0,2 % de soufre.

[0061] Dans un mode de réalisation, la composition d'huile lubrifiante contiendrait

- (a) une partie principale de l'huile de base de viscosité lubrifiante ;
- (b) de 5 à 10mM d'un alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré ;
- (c) de 0,1% à 2% d'un composé de molybdène ; et optionnellement, au moins un de ce qui suit :
- (d) une quantité minoritaire d'un solvant non-aromatique ;
- (e) une quantité minoritaire d'un polyisobutène ;
- (f) une quantité minoritaire d'un dispersant sans cendres.

[0062] La composition d'huile lubrifiante de la présente invention est utile dans une méthode de lubrification d'un moteur à cycle à deux temps refroidi à l'air. Dans cette méthode, les compositions lubrifiantes sont alimentées au carter du moteur ou au combustible ajouté au moteur, et le moteur est mis en fonctionnement.

[0063] Dans un mode de réalisation supplémentaire, une composition d'huile lubrifiante pour moteur est produite par mélange des composants ci-dessus. La composition d'huile lubrifiante produite par cette méthode peut avoir une composition légèrement différente du mélange initial, parce que les composants peuvent interagir.

[0064] Les composants peuvent être mélangés dans tout ordre et peuvent être mélangés sous la forme de combinaisons de composants. Par exemple, l'alkylsalicylate et le composé de molybdène peuvent être mélangés ensemble avant d'être mélangés avec les autres composants du mélange. De la même manière, le solvant non-aromatique, le polyisobutène, et/ou les dispersants sans cendres peuvent être mélangés avec l'alkylsalicylate et le composé de molybdène (ou le mélange de l'alkylsalicylate et du composé de molybdène) avant d'être mélangés avec l'huile de base.

CONCENTRES D'ADDITIFS

[0065] Les concentrés d'additifs sont également inclus dans le cadre de cette invention. Les concentrés de cette invention comprennent les composés ou les mélanges de composés de la présente invention, de préférence avec au moins un autre additif, comme décrit ci-dessus. Les concentrés contiennent suffisamment de diluant organique pour

les rendre faciles à manipuler pendant le transport et le stockage.

[0066] De préférence, le concentré d'additif comprendrait de 20 à 80% d'un diluant organique, l'additif détergent à faible teneur en soufre de la présente invention et des quantités minoritaires d'un solvant non-aromatique, de polyisobutène, et/ou de dispersants sans cendres. Les diluants organiques appropriés qui peuvent être utilisés incluent une huile minérale ou des huiles synthétiques, comme décrit ci-dessus dans la section intitulée "Huile de Base de Viscosité Lubrifiante".

HUILES DE COMBUSTIBLES

[0067] Comme cela est bien connu de ceux spécialisés dans l'art, des huiles de lubrification de moteurs à deux cycles sont souvent ajoutées directement au combustible pour former un mélange d'huile et de combustible qui est ensuite introduit dans le cylindre du moteur. De tels mélanges d'huile combustible-lubrifiant sont dans l'étendue de cette invention. De tels mélanges combustible-lubrifiant contiennent généralement pour une partie d'huile environ 15 à 250 parties de combustible, typiquement ils contiennent une partie d'huile pour environ 25 à 100 parties de combustible.

[0068] Dans certains moteurs à deux cycles, l'huile lubrifiante peut être directement injectée dans la chambre de combustion avec le combustible ou dans le combustible juste avant que le combustible entre dans la chambre de combustion. Les lubrifiants à deux cycles de cette invention peuvent être utilisés dans ce type de moteurs.

[0069] Les combustibles utilisés dans les moteurs à deux cycles sont bien connus de ceux spécialisés dans l'art et contiennent habituellement une portion majoritaire d'un combustible normalement liquide tel qu'un combustible de distillat de pétrole hydrocarboné (par exemple essence pour moteurs telle que définie par la spécification ASTM D-439-73). De tels combustibles peuvent également contenir des matériaux non-hydrocarbonés tels que des alcools, des éthers, des composés organo-nitro et analogues (par exemple méthanol, éthanol, diéthyl éther, méthyl éthyl éther, nitrométhane). Les combustibles liquides dérivés de sources végétales ou minérales telles que le maïs, la luzerne, le schiste et le charbon sont également dans l'étendue de cette invention.

[0070] Les exemples de tels mélanges de combustibles sont des combinaisons d'essence et d'éthanol, des combustibles diesel, des combustibles diesel et de l'éther, de l'essence et du nitrométhane, etc. On préfère particulièrement de l'essence, c'est-à-dire un mélange d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition ASTM de 60°C au point de distillation de 10 % à environ 205°C au point de distillation à 90 %.

EXEMPLES

[0071] L'invention sera de plus illustrée par les exemples suivants, qui décrivent des modes de réalisation particulièrement avantageux de la méthode. Alors que les exemples sont fournis pour illustrer la présente invention, ils ne sont pas destinés à la limiter.

[0072] Dans les exemples suivants, une formulation de référence (exemple comparatif C) ayant un phénate/sulfonate a été modifiée en remplaçant le phénate/sulphénate avec un alkylsalicylate de terre alcaline non-souffré et/ou un composé de molybdène. La formulation de référence contenait 5,85% de dispersants succinimide, mais les autres exemples comparatifs contenaient tous 4,75% de dispersants succinimide. Les résultats sont montrés au tableau I.

[0073] L'indice de détergence (test de détergence CEC à 3 heures "GD" CEC L-079-X-94) a été mesuré pour chaque exemple. L'indice de détergence est une mesure de la propreté du moteur pendant le test. Dans la mesure de base, la propreté de l'huile candidate est comparée à celle de l'huile de référence sur une base en pourcentage. On donne à l'huile de référence un indice étalon pour chaque test. Spécifiquement, il y a environ huit zones du moteur de performance auxquelles on donne une notation de propreté avec différents facteurs de pondération. Celles-ci sont ensuite additionnées pour donner une notation globale. La notation est ensuite normalisée en fonction de l'huile de référence et on lui attribue un indice. Cet indice est le nombre reporté et est utilisé pour comparer la performance globale de l'huile.

EXEMPLE I

[0074] La formulation contenait 7mM d'alkylsalicylate de terre alcaline non-souffré et 0,25 % de Molyvan® 855. La formulation contenait 4,75 % de dispersants succinimide.

EXEMPLE II

[0075] La formulation contenait 7mM d'alkylsalicylate de terre alcaline non-souffré et 0,25 % d'oxydisulfure de molybdène. La formulation contenait 4,75% de dispersants succinimide.

EXEMPLE III

[0076] La formulation contenait 7mM d'alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré mais pas de composés de molybdène. La formulation contenait 4,75 % de dispersants succinimide.

EXEMPLE COMPARATIF A

[0077] La formulation contenait 0,25 % de Molyvan® 855 mais pas d'alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré. La formulation contenait 4,75 % de dispersants succinimide.

EXEMPLE COMPARATIF B

[0078] La formulation ne contenait ni alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré ni composé de molybdène. Ceci était la formulation de référence, avec 5,85 % de dispersants succinimide et 12mM de phénate/sulfonate.

Tableau I

Exemple	I	II	III	A	B
Dispersant	4,75 %	4,75 %	4,75 %	4,75 %	5,85 %
Salicylate	7mM	7mM	7mM	-	-
Composé de Mo	0,25 %	0,25 %	-	0,25 %	-
Indice de détergence	154	143	141	135	126
S ppm	1 210	1 300	1 220	1 210	1 730

[0079] Notons que les exemples ci-dessus montrent que la combinaison de l'alkylsalicylate et du composé de molybdène donnait une détergence plus élevée que l'un ou l'autre des composants seuls. Notons également que les exemples montrent que l'alkylsalicylate seul ou en combinaison avec le composé de molybdène donnait une détergence plus élevée à un niveau de soufre plus bas que les formulations conventionnelles contenant les phénates/sulfonates conventionnels.

[0080] Alors que la présente invention a été décrite en référence à des modes de réalisation spécifiques, cette demande est destinée à couvrir ces divers changements et substitutions qui peuvent être effectués par ceux spécialisés dans l'art sans se départir de l'esprit et de l'étendue des revendications annexées.

Revendications

1. Additif de détergence approprié pour des compositions lubrifiantes à faible teneur en soufre utilisées dans des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air comprenant un alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré.
2. Additif de détergence selon la revendication 1 comprenant de plus un composé de molybdène.
3. Additif de détergence selon la revendication 1 ou 2 dans lequel ledit alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré est de l'alkylsalicylate de calcium.
4. Additif de détergence selon la revendication 1, 2, ou 3 comprenant de plus un alkylphénol et un alkylphénate de terre alcaline, et dans lequel le rapport molaire de l'alkylsalicylate à cycle aromatique unique à l'alkylsalicylate à double cycle aromatique dans ledit alkylsalicylate de terre alcaline non-soufré est d'au moins 8:1.
5. Composition lubrifiante appropriée pour des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air comprenant :
 - (a) une quantité majoritaire d'au moins une huile de base de viscosité lubrifiante contenant moins de 0,2 % de soufre ;
 - (b) une quantité minoritaire d'un additif de détergence selon la revendication 1, 2, 3 ou 4 ; et
 - (c) optionnellement au moins un de ce qui suit :

- (1) une quantité minoritaire d'un solvant non-aromatique ;
- (2) une quantité minoritaire d'un polyisobutène ; et
- (3) une quantité minoritaire d'un dispersant sans cendres ;

5 où la composition lubrifiante contient moins de 0,2 % de soufre.

6. Méthode de production d'une composition d'huile lubrifiante appropriée pour des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air comprenant le mélange des composants suivants ensemble :

- 10 (a) une quantité majoritaire d'au moins une huile de base de viscosité lubrifiante comprenant moins de 0,2% de soufre ;
(b) une quantité minoritaire d'un additif de détergence selon la revendication 1, 2, 3 ou 4 ; et
(c) optionnellement au moins un de ce qui suit :

- 15 (1) une quantité d'un solvant non-aromatique ;
2) une quantité minoritaire d'un polyisobutène ; et
3) une quantité minoritaire d'un dispersant sans cendres;

où la composition lubrifiante contient moins de 0,2 % en soufre.

20 7. Composition d'huile lubrifiante appropriée pour des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air produite par la méthode selon la revendication 6.

25 8. Méthode de lubrification d'un moteur à cycle à deux temps refroidi à l'air, comprenant l'alimentation de la composition lubrifiante selon la revendication 5 ou 7 au carter dudit moteur et la mise en fonctionnement dudit moteur.

9. Méthode de lubrification d'un moteur à cycle à deux temps refroidi à l'air, comprenant l'alimentation de la composition lubrifiante selon la revendication 5 ou la revendication 7 au combustible dudit moteur et la mise en fonctionnement dudit moteur.

30 10. Concentré additif approprié pour des moteurs à cycles à deux temps refroidis à l'air dans des applications à basse teneur en soufre comprenant:

- 35 (a) de 20 à 80 % d'un diluant organique,
(b) l'additif de détergence selon la revendication 1, 2, 3, 4, et
(c) optionnellement un de ce qui suit :

- (1) une quantité minoritaire d'un solvant non-aromatique ;
40 (2) une quantité minoritaire d'un polyisobutène ; et
(3) une quantité minoritaire d'un dispersant sans cendres.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1182

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cls)
X	US 5 498 353 A (LIN RON-SHENG ET AL) 12 mars 1996 * revendications 1-3 * * colonne 2, ligne 25 - colonne 3, ligne 23 * * colonne 4, ligne 21-34 *	1,5-10	C10M129/54 C10M141/08 C10M141/10 C07C65/10 //(C10M129/54, 129:54), (C10M141/08, 125:22,129:10, 129:10,129:54, 129:54, 135:18), (C10M141/10, 125:22,129:10, 129:10,129:54, 129:54, 137:10), C10N10:12, 30:04,40:26
X	US 5 744 430 A (INOUE KIYOSHI ET AL) 28 avril 1998 * abrégé * * colonne 1, ligne 50 - colonne 2, ligne 19 * * colonne 3, ligne 17-47 * * colonne 4, ligne 38-65 * * colonne 5, ligne 21 - colonne 6, ligne 55 * * colonne 9, ligne 37-51 *	1-3	
X	EP 0 675 191 A (COSMO SOGO KENKYUSHO KK ; COSMO OIL CO LTD (JP)) 4 octobre 1995 * abrégé * * page 2, ligne 3-6 * * page 2, ligne 25-47 * * page 3, ligne 29-38 * * page 6, ligne 5-13 * * exemple 1 *	1,3,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cls) C10M C07C
X	US 4 719 023 A (MACPHAIL ALEXANDER C B ET AL) 12 janvier 1988 * abrégé * * colonne 1, ligne 57-59 * * colonne 2, ligne 32-33 *	1,3	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche MUNICH		Date d'achèvement de la recherche 16 novembre 1998	Examineur Perakis, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : schéma-plan technologique O : désignation non-formelle P : document intermédiaire			

EPO FORM 1533 (3.8.98) (P4402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 1182

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cls)
A	US 5 688 751 A (CLEVELAND WILLIAM K S ET AL) 18 novembre 1997 * abrégé * * colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 15 * * colonne 10, ligne 7 - colonne 11, ligne 19 * * exemples 2,4 * * colonne 14, ligne 14-49 *	1-10	
			DOMAIRES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cls)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
MUNICH		16 novembre 1998	Perakis, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intermédiaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1251 (2/12/1998)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 1182

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-11-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5498353 A	12-03-1996	AUCUN	
US 5744430 A	28-04-1998	JP 8302378 A JP 9003463 A	19-11-1996 07-01-1997
EP 0675191 A	04-10-1995	JP 7268374 A	17-10-1995
US 4719023 A	12-01-1988	AU 589478 B AU 6683886 A BR 8606359 A CA 1283399 A DK 621786 A EP 0227182 A FI 865261 A,B HK 54892 A IE 59508 B ZA 8609614 A	12-10-1989 25-06-1987 13-10-1987 23-04-1991 24-06-1987 01-07-1987 24-06-1987 30-07-1992 09-03-1994 22-06-1987
US 5688751 A	18-11-1997	EP 0824143 A JP 10088165 A	18-02-1998 07-04-1998

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.